



TITLE:

新規な結合様式を持つ高周期典型 元素化合物の反応解析

AUTHOR(S):

郭, 晶東

CITATION:

郭, 晶東. 新規な結合様式を持つ高周期典型元素化合物の反応解析. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2018, 2017: 3-3

ISSUE DATE:

2018-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/230706>

RIGHT:

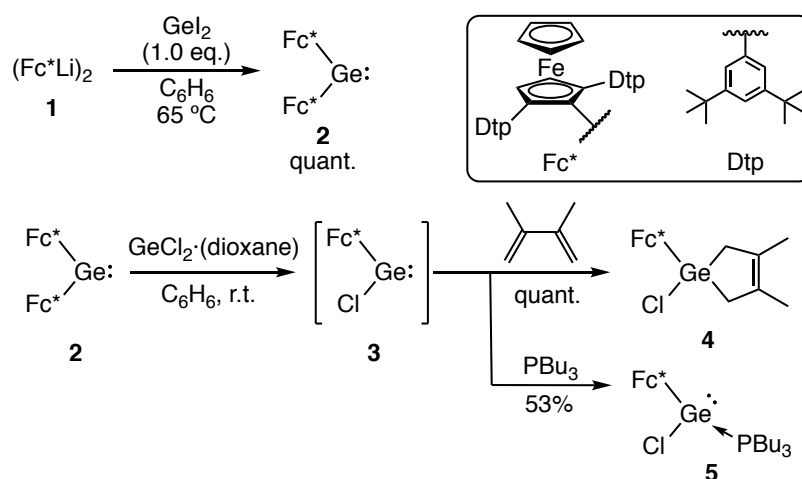
新規な結合様式を持つ高周期典型元素化合物の反応解析

Theoretical Studies on the Reactions of Novel Main Group Element Compounds

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系有機元素化学研究領域 郭 晶東

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムにおいて、Gaussian 09 プログラムによる量子化学計算により、高周期14族元素であるゲルマニウムの二価化学種(ゲルミレン)の性質を明らかにした。一般にゲルマニウム二価化学種、ゲルミレンは特に 4p 被占有軌道の高い求電子性に由来した高い反応性を示す。ゲルミレンを安定な化合物として合成・単離するためには、自己多量化を防ぐ立体保護基の導入が必要不可欠である。今回我々は、溶液中でも二量化しない安定なゲルミレンとして、立体保護と酸化還元状態の安定化を目的としてかさ高いフェロセニル基の導入を考え、かさ高いビス(フェロセニル)ゲルミレン(**2**)の合成・単離を目的として検討を行った。単離した(Fc^*Li)₂と GeI_2 の反応により Fc^*_2Ge (**2**)を合成・単離することに成功した。さらに、ゲルミレン **2** は $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$ との反応により置換基交換を起こし、クロロゲルミレン **3** を生じることが判った。クロロゲルミレン **3** の発生は、ブタジエンやホスフィンとの捕捉反応により確認した。この反応機構を理論化学的に調べるために、Gaussian 09 プログラムを用い、反応経路計算を行った。計算レベルは、M06-2x/6-311+G(2d)(Fe, Ge, Cl); 6-311G(d,p)(C, H) // M06-2x/lanl2dz+f(Fe); 3-21G*(Ge, Cl, C, H); 6-311G(3d)(Fe,Ge)を用いた。その結果、この置換基交換反応の反応障壁は 29.5 kcal/mol と算出された。しかし、ジオキサンの配位の効果を加味した計算を行うと、その障壁は 15.3 kcal/mol まで下がり、室温でも十分に進行する反応であることがわかった。



発表論文(謝辞あり): Suzuki, Y.; Sasamori, T.; Guo, J.-D.; Tokitoh, N. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 364.

発表論文(謝辞なし): 特になし